

# SiC粉末と熔融Mg浴を用いた鉄鋼珪素浸透法による 浸珪層への材料粒子の複合化

犀川 浩\*・峯岸 知也\*・諸住 正太郎\*<sup>2</sup>

Mineralizing of Siliconized Layer of Iron and Steel Treated in  
the Molten Magnesium Bath with Silicon Carbide Powder

Hiroshi SAIKAWA, Tomoya MINEGISHI and Shotaro MOROZUMI

**Synopsis :** A molten magnesium bath can be used for siliconizing of iron specimens embedded in SiC powder by keeping for 3.6ks at 1123K, to obtain an Fe<sub>3</sub>Si-SiC composite layer on the surface of the specimens, as reported previously<sup>1)</sup>. Then, another composite layer made of Fe<sub>3</sub>Si and other materials can be also obtained by setting an extra layer of the materials powder between SiC powder layer and the base iron, and then treating in the bath. In the present paper, many materials powders including ceramics, such as nitrides, carbides, oxides and two refractory metals, Mo and W, were used to mineralize the siliconized layer of iron, most of which, except some, have been composed successfully.

**Key words :** ceramics ; magnesium ; mineralizing ; silicon carbide ; siliconizing ; surface treatment.

## 1. まえがき

著者らは、前報<sup>1)</sup>において、鉄鋼の珪素浸透法(浸珪法)の一つとして、Si供給源にSiC粉末を用い、それを熔融Mg浴中で鉄鋼表面上に堆積させると、還元・生成されたSiが鉄鋼試料表面に浸珪層を形成し、それが成長する過程でSiC粒子を複合化して、高硬度のSiC粒子分散浸珪層を形成することを報告した。この浸珪処理においてSiC粒子層と基盤鉄との間に他の材料粒子層を設けると、浸珪反応過程においてその材料粒子が浸珪層に複合化される。その概要についてはすでに速報したが<sup>2)</sup>、本報においてはその詳細について述べる。

## 2. 試料および実験方法

### 2・1 試料および浸漬浴

浸珪基盤試料として純鉄のアトミロン [C:0.0016, Si:0.0001, Mn:0.0001, P:0.0002, S:0.0001, Cu:0.0009 mass%, 昭和電工(株)製]を用いた。アトミロンは熱間鍛造と圧延により1.6mm厚さとし、1123K, 7.2ksで真空焼きなましを行った後、打ち抜きにより直径17mmの小円盤とした。この試料表面は試験に供する前に1200番のエメリー紙により最終研磨を行った。

複合化されるセラミックスおよび金属の結晶形および粒子寸法をTable 1に示す。これらの複合化される材料粒子

Table 1. Characteristics of particulate materials to be composed in the siliconized layer of iron.

| Materials                      | Crystal structure+ | Particle size(μm) |
|--------------------------------|--------------------|-------------------|
| SiC                            | hex.               | <5                |
| TiN                            | cub.               | 2.5~7.5           |
| ZrN                            | cub.               | 2.5~42            |
| VN                             | cub.               | 2.5~20            |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | hex.               | 2.5~5             |
| B <sub>4</sub> C               | rhbdr.             | 16                |
| TiC                            | cub.               | 7.5~25            |
| WC                             | hex.               | 2.5~7.5           |
| Apatite*                       | hex.               | <7.5              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | hex.               | 3                 |
| MgO                            | cub.               | 15~60             |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | cub.               | <5                |
| ZrO <sub>2</sub>               | monocl.            | 20~50             |
| ZrB <sub>2</sub>               | hex.               | 5~20              |
| Mo                             | cub.               | 2.5~25            |
| W                              | cub.               | 2.5~25            |

\*Ca<sub>5</sub>(F,Cl)(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

+hex.: hexagonal,

cub.: cubic,

rhbdr.: rhombohedral,

monocl.: monoclinic.

はそれぞれ、小型ビーカー内に約0.6cm<sup>3</sup>採取し、それに100mlのエタノールを加え、電磁攪拌により10s間混合懸濁させた後、ビーカー底部に基盤試料を置き30s間沈降させた。これを取り出して室温で乾燥し、さらに同一試料について沈降処理操作を繰り返し行い、所要の厚さの材料粒子層が得られたときに、乾燥後さらに373Kにおいて十分に乾燥させた。次に、この試料を、Fig. 1に示すように、黒鉛系塗型剤(ダイコート)を塗って乾燥させた軟鋼製容器(外径25mm, 内径18mm, 深さ20mm)の底に設置し、その上に約1

平成9年1月21日受付 平成9年4月11日受理(Received on Jan. 21, 1997; Accepted on Apr. 11, 1997)

\* 千葉工業大学(Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275)

\* 2 千葉工業大学マグネシウム材料研究所(Magnesium Research Center, Chiba Institute of Technology)

gのSiC粉末(粒径 $5\mu\text{m}$ )を敷き、さらにマグネシウム合金塊(約4g)と鋼製重りをのせ、上部から0.98MPaで加圧した。

## 2.2 実験方法

浸珪処理は、上記の試料等を内蔵させた軟鋼製容器を電気抵抗加熱真空炉中に設置して、減圧下で加熱し873Kに達したときにアルゴンガスを導入してその圧力を6650Paとし、さらに温度を上げ1123Kで3.6ks保持後、炉内で徐冷した。

浸珪処理を施した試料は、研磨した縦断面について光学および走査電子顕微鏡による組織観察、エネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDS)または波長分散型蛍光X線分析装置(WDS)による生成相の同定を行った。

また、代表的な浸珪層について荷重0.98Nでマイクロビッカース硬さ(HV)を測定した。

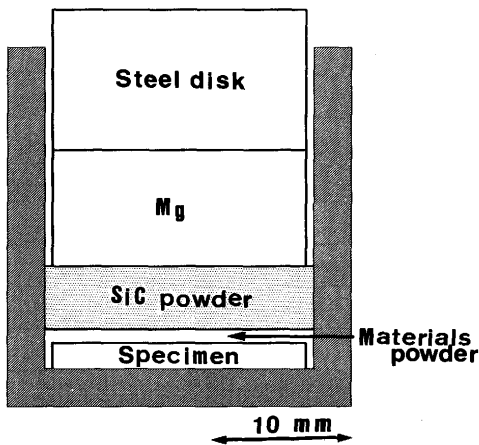


Fig. 1. Vertical sectional view of setting in the specimen vessel before heat treatment for siliconization.

## 3. 実験結果

### 3.1 基本浸珪層の組織および組成

SiC粉末を利用して形成させた浸珪層の代表的な縦断面組織はすでに前報において報告したが、これは本研究での基準となるので、改めてFig. 2に示す。これを見ると、基盤鉄の直上にSiC粒子を含まない薄い細粒浸珪層(以後非複合層と呼ぶ)があって、その上にSiC粒子を含む柱状浸珪層(以後複合層と呼ぶ)が形成されており、浸珪層の全厚さは約 $80\mu\text{m}$ である。しかし、Fig. 2 (b)~(c)に示すFe, Siの各元素のWDS特性X線イメージ像からも分かるように、基

Table 2. Micro-Vickers hardness of the surface layer of iron, mineralized with various particles by siliconizing with SiC in the molten magnesium bath.

| Materials               | Thickness of siliconized layer ( $\mu\text{m}$ ) | Vickers hardness, HV                       |             |
|-------------------------|--|--|-------------|
|                         |  | Mineralized layer                          | Iron matrix |
| SiC                     | 80   | 735.2                                      | 120.8       |
| TiN                     | 110  | 781.1                                      | 113.8       |
| ZrN                     | 105  | 641.1                                      | 92.2        |
| VN                      | 50   | 553.0                                      | 100.2       |
| $\text{Si}_3\text{N}_4$ | 40   | 852.5                                      | 98.3        |
| $\text{B}_4\text{C}$    | 35   | 1145.5                                     | 106.0       |
| TiC                     | 49   | 426.9                                      | 106.1       |
| WC                      | 115  | 949.0                                      | 111.4       |
| Apatite                 | 115  | 454.3                                      | 115.7       |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 18   | —  | —           |
| MgO                     | 130  | 559.4 (Fe <sub>3</sub> Si)<br>1064.2 (MgO) | 98.8        |
| $\text{Y}_2\text{O}_3$  | 120  | 679.0                                      | 96.7        |
| $\text{ZrO}_2$          | 83   | 572.3                                      | 95.1        |
| $\text{ZrB}_2$          | —  | —  | —           |
| Mo                      | 173  | 495.2                                      | 94.5        |
| W                       | 165  | 601.2                                      | 93.2        |

—: Not measured

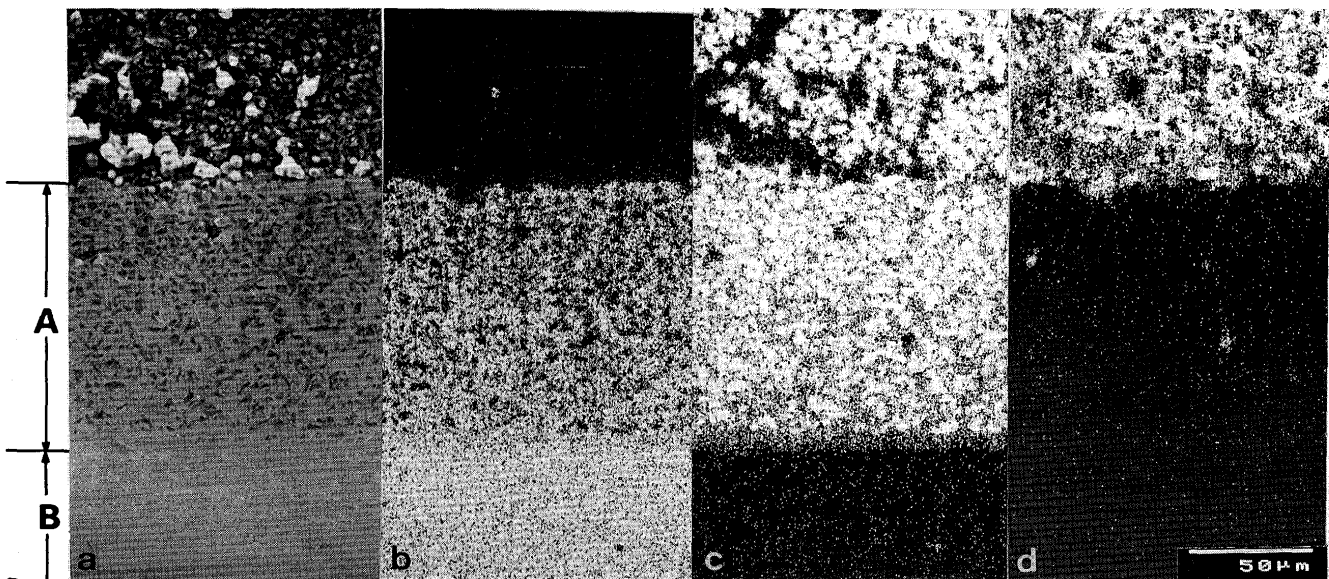


Fig. 2. (a) SEM micrograph and EDS images of (b) Fe-K $\alpha$ , (c) Si-K $\alpha$ , and (d) Mg-K $\alpha$  for the vertical section of iron specimen siliconized with SiC powder in the molten Mg bath for 3.6ks at 1123K: A; Siliconized layer, B; Iron.

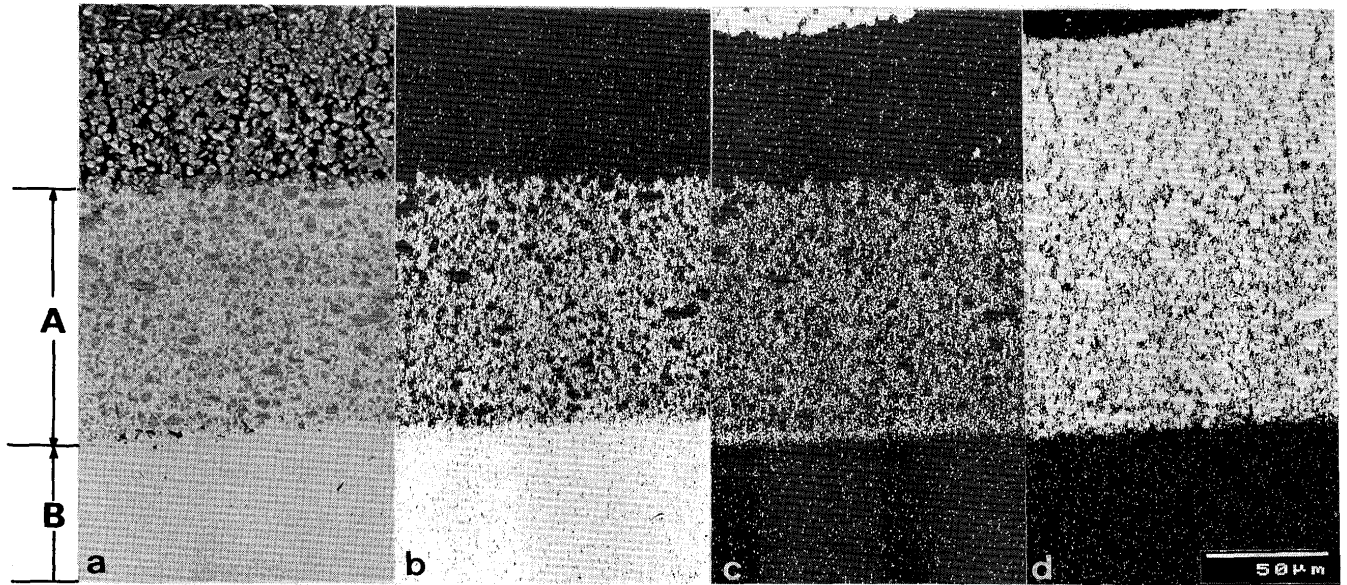


Fig. 3. (a) SEM micrograph and EDS images of (b) Fe-K $\alpha$ , (c) Si-K $\alpha$  and (d) Ti-K $\alpha$  for the vertical section of iron specimen mineralized at the surface with TiN powder by siliconizing with SiC powder in the molten Mg bath for 3.6ks at 1123K: A; Siliconized layer, B; Iron.

盤鉄中へのSiの拡散はほとんどみられず、また、X線回折の結果によって複合層はFe<sub>3</sub>SiおよびSiC、非複合層はFe<sub>3</sub>Siによって構成されていることが確認された。

### 3・2 各材料粒子の複合化

本実験条件で処理した試料における浸珪層の厚さはTable 2に示すように、その材料粒子の種類によって異なり、18~173 $\mu$ mと変化した。各化合物系に分けて説明する。(1)窒化物：用いた窒化物はいずれも複合化ができたが、VNおよびSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の複合層の厚さが約50 $\mu$ mと比較的薄いのに対してTiNおよびZrNの複合層は約100 $\mu$ mである。

TiNの場合について浸珪層のSEM像およびEDS分析によるFe、SiおよびTiの特性X線像をFig. 3に示す。これを見ると、非複合層は約3.5 $\mu$ mと薄いが、複合層は約100 $\mu$ mであり、層内にはTiN粒子がよく分散している。また、ZrNの場合は、Fig. 4の光顕組織に示すように、かなり大きな粒子が含まれているが、浸珪層の厚さが105 $\mu$ mで、分散度もかなりよい。

(2)炭化物：炭化物としてB<sub>4</sub>C、TiC、C、三種について浸珪処理を行った。B<sub>4</sub>CおよびTiCの場合の浸珪層は薄い、WCでは複合層がよく発達しており、厚さが115 $\mu$ mである。その組織および組成について、Fig. 5にSEM像およびWDS分析によるFe、SiおよびWの特性X線像を示す。これを見ると、WC層厚さ全部が複合化されていないが、複合層ではWCの複合化がよく進んでいる。

(3)酸化物：酸化物の複合化には非常に多様性がみられた。これは、複合させた酸化物粒子がその成分、寸法および形状が変化に富んでいるためと考えられる。すなわち、Apatiteは粒径の大きな燐酸塩であり、複合化がなされているが、分散度はあまりよくない。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は微粉末であるが凝

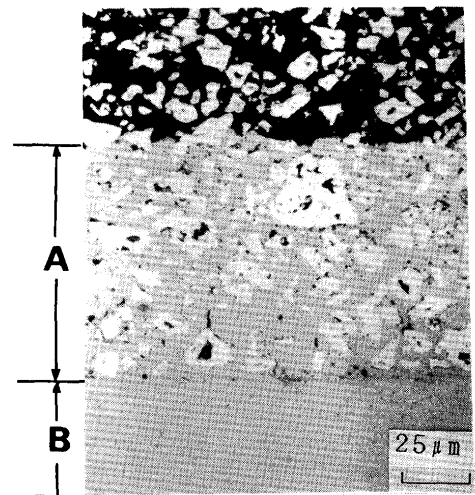


Fig. 4. Optical micrograph for the vertical section of iron specimen mineralized at the surface with ZrN powder by siliconizing with SiC powder in the molten Mg bath for 3.6ks at 1123K: A; Siliconized layer, B; Iron.

集性が著しく、見かけ上大きな粒子とみなされ、Alが含有されたわずかな厚さの浸珪層の生成がみられるだけで、粒子の複合化がなされていない。また、ZrO<sub>2</sub>は、Fig. 6に示すように、真円度の高い粒子であるが寸法範囲が非常に広くかなり大きな粒子が存在し、結果的には複合化はあまりよく行われなかった。それらに反して、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、Fig. 7にみられるように、微細な粒子でよく複合されている。また、MgOは大きく非常に角張った形の粒子であるが、Fig. 8に示すように、同様によく複合化がなされた。

(4)硼化物：硼化物としてはZrB<sub>2</sub>のみについて複合化を試みたが、よい結果が得られなかった。

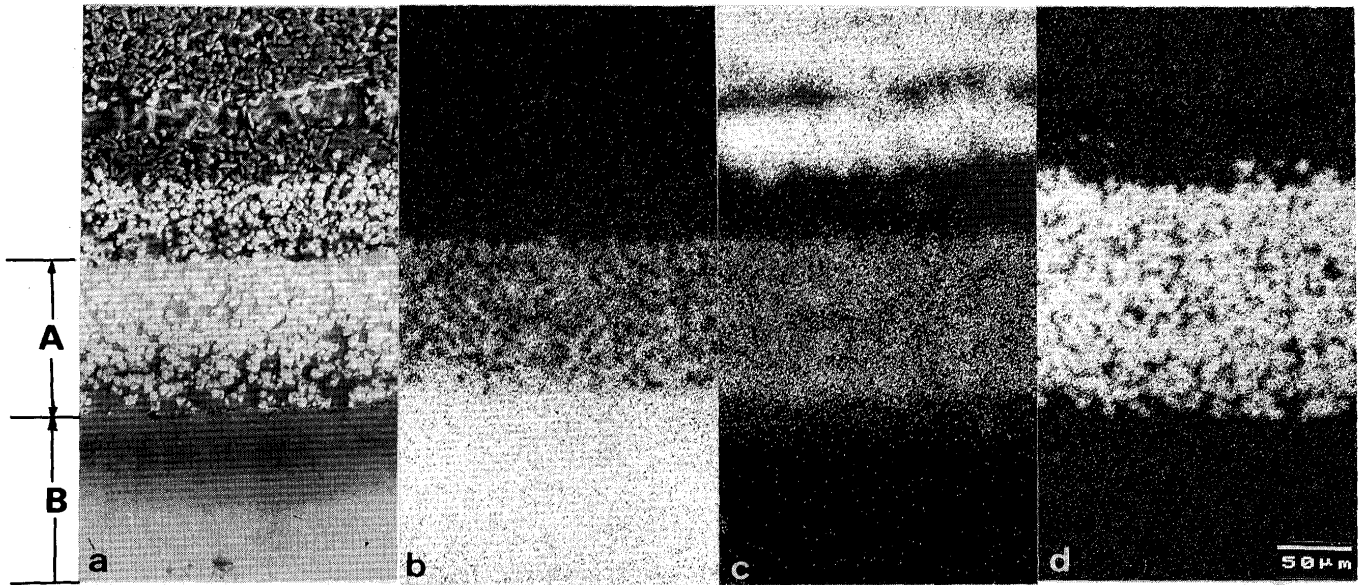


Fig. 5. (a)SEM micrograph and WDS images of (b)Fe-K $\alpha$ , (c)Si-K $\alpha$  and (d)W-L $\alpha$  for the vertical section of iron specimen mineralized at the surface with WC powder by siliconizing with SiC powder in the molten Mg bath for 3.6ks at 1123K : A ; Siliconized layer, B ; Iron.

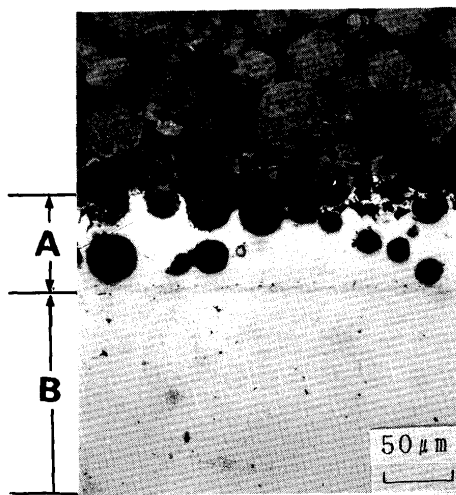


Fig. 6. Optical micrograph for the vertical section of iron specimen mineralized at the surface with ZrO<sub>2</sub> powder by siliconizing with SiC powder in the molten Mg bath for 3.6ks at 1123K : A ; Siliconized layer, B ; Iron.

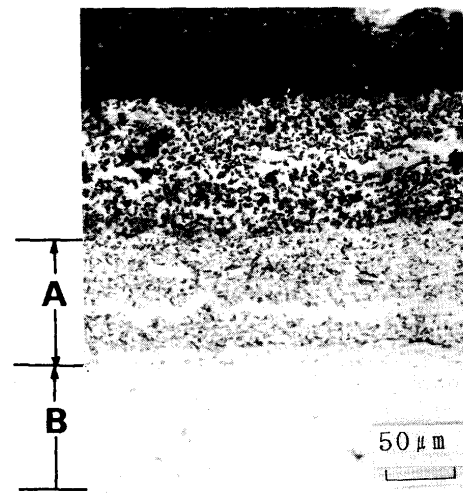


Fig. 7. Optical micrograph for the vertical section of iron specimen mineralized at the surface with Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powder by siliconizing with SiC powder in the molten Mg bath for 3.6ks at 1123K : A ; Siliconized layer, B ; Iron.

(5)金属：Mo, Wともに粒子分布の均一性は必ずしもよくないが、複合化がよく行われており、浸珪層がかなり厚く構成されている。Moの場合について断面の組成変化をFig. 9に示す。

### 3・3 浸珪層の硬さ

上記のように、SiC粒子を用いてMg浴中で浸珪処理によって各材料粒子を純鉄表面に複合させた試料の縦断面について複合層および鉄基盤の硬さを測定した。その主な結果をTable 2に示してある。

複合化の成否に関わらず鉄基盤の硬さはHV92から121の間にわたってばらついているが、とくに浸珪層からの影

響を受けているとは思われない。各材料粒子が複合された浸珪層の硬さは材料粒子の硬さそのものはもちろん、その複合の仕方すなわち粒子の寸法、分散度に大きく影響されるが、本実験ではそれらを精密に制御できなく、結果的にできた複合層について測定した。上述したように、複合させた材料粒子の種類によって、複合化がよく行われるものやまったく行われぬもの、さらに分布にむらのあるものがある。また、粒子の大きいもの(たとえば、MgO)はその層の平均硬さを求めることが難しく、その層内の材料粒子と地の硬さを別個に測定した。



#### 4. 考察

上記のように、本実験ではSiCをMgで還元して生じたSiがMgによって搬送されて鉄試料基盤表面に浸珪層を形成するときにその表面とSiC層の間に予め堆積させた材料粒子を浸珪層に埋没させた。その結果、各材料粒子を複合化させた層の厚さが変化した。その原因としては各種の要因が考えられる。もちろん、処理温度、処理時間等、処理条件が大きく効いてくるから、まず、特定の材料粒子を用いてこれらの条件の影響を調べることが重要である。この件に関してはSiC自身を複合化した場合について前報<sup>1)</sup>で報告

した。次に、処理条件を一定としたときに材料粒子の材質、形状・寸法、表面状態などによる影響を検討する必要がある。本実験では処理条件を一定としているが、材料粒子の材質、形状・寸法、表面状態などは入手したままのものであり、条件を整えるための前処理は行っていない。そのため、不確定な要素が多過ぎるので、全般的に結論的なことはいえないが、前報の結果をあわせて考察を試みてみる。

前報<sup>1)</sup>における2~40 $\mu\text{m}$ SiC粒子を用いた浸珪処理では10 $\mu\text{m}$ 以上の粒子径の場合、浸珪層の厚さがかなり薄くなった。しかし、本実験では粒径が15~60 $\mu\text{m}$ とかなり大きなMgO粒子において、浸珪層の厚さが5 $\mu\text{m}$ のSiC粒子自身の場合よりも厚く形成された。

SiC粒子の場合は、それがSiの供給源であるから粒子の大小は熔融Mgとの反応面積の大小と関係し、細粒の方が鉄試料表面へのSiの供給速度が大きくなるため浸珪層の成長が速いと考えた。しかし、本実験の場合はすべての被複合化粒子に対して同一粒度分布のSiC粉をSi供給源として用いており、同一の処理条件で浸珪処理を行っているので、熔融Mgを媒体としてSiC層から鉄試料表面へ送られるSi量の供給速度はいずれの場合も同じであると仮定される。そうであれば、そのSiが被複合化粒子層を通過するときの相互作用、鉄試料表面での状況、形成された $\text{Fe}_3\text{Si}$ の成長過程での被複合化粒子層との相互作用などが主要な浸珪層成長を律速する因子と考えられる。具体的には、被複合化材料粒子の化学的性質、表面状態、Mg、Siおよび $\text{Fe}_3\text{Si}$ との反応性、粒子の形状および寸法、さらに粒子の堆積状態などが関与すると考えられる。しかし、本実験条件下での被複合化材料の諸性質、それとMg、Siおよび $\text{Fe}_3\text{Si}$ との反応性などについての知見がほとんどないから、詳細な検討は

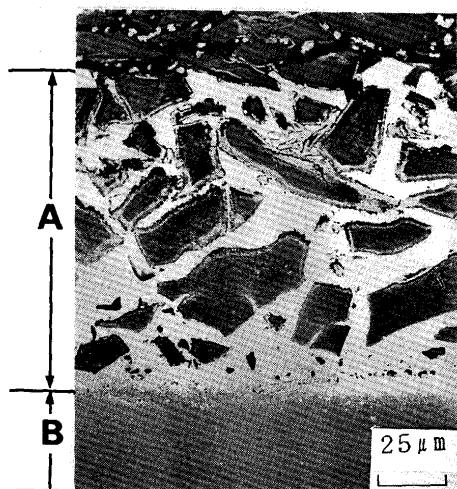


Fig. 8. Optical micrograph for the vertical section of iron specimen mineralized at the surface with MgO powder by siliconizing with SiC powder in the molten Mg bath for 3.6ks at 1123K : A ; Siliconized layer, B ; Iron.

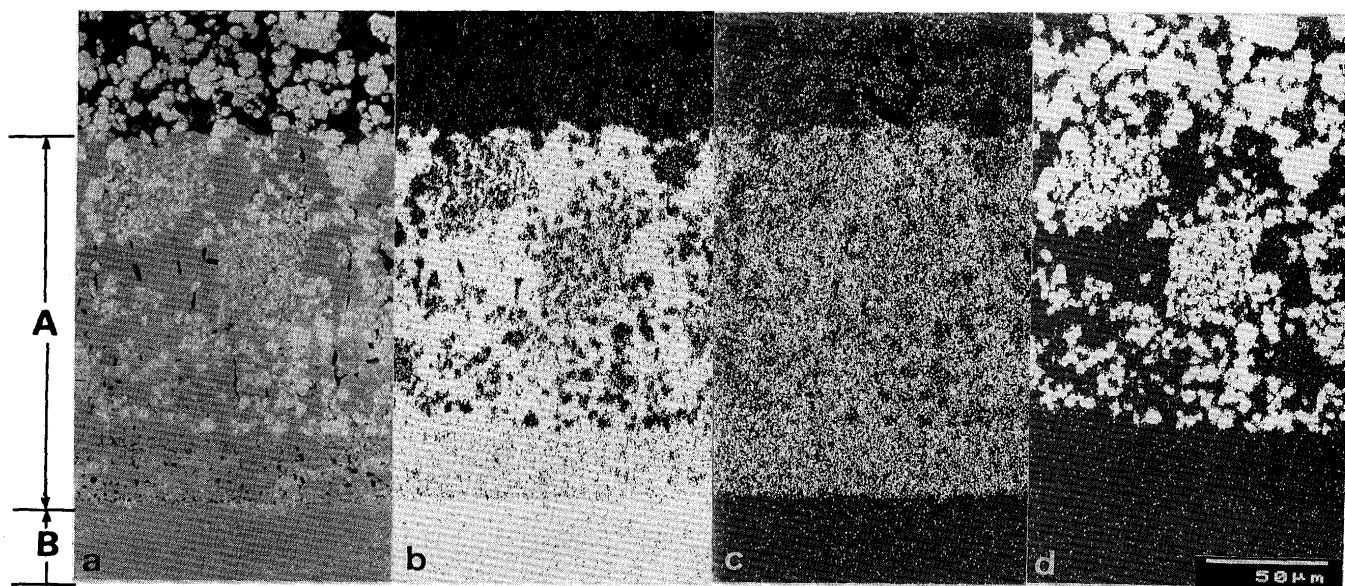


Fig. 9. (a)SEM micrograph and EDS images of (b)Fe-K $\alpha$ , (c)Si-K $\alpha$  and (d)Mo-L $\alpha$  for the vertical section of iron specimen mineralized at the surface with Mo powder by siliconizing with SiC powder in the molten Mg bath for 3.6ks at 1123K : A ; Siliconized layer, B ; Iron.

できない。しかし、得られたデータをもとに考察を進める。

被複合化材料粒子が窒化物のとき、窒化物生成自由エネルギーの点からみて処理温度以下でMgと反応して $MgN_2$ を生成する可能性のある窒化物はVNおよび $Si_3N_4$ であり、これらでは浸珪層の厚さが薄いのに反して、安定で $MgN_2$ を生成しにくいTiNおよびZrNではかなり厚い浸珪層を形成している。たとえば生成した $MgN_2$ が鉄試料表面に達して浸珪反応を抑制することがあれば窒化物についての浸珪層厚さの差異が説明できよう。

炭化物の場合は、その生成自由エネルギーの最も低い(負の値が大きい)のがTiCで、次が $B_4C$ 、SiC、WC、 $1/3Mg_2C_3$ の順である。したがって、これらの炭化物がMgと反応して $Mg_2C_3$ を生成することは考えられない。しかしながら、WCはMgによって還元されないが、本浸珪法の原理であるところの、SiCとMgとの反応による $Mg_2Si$ の生成、そしてSiのMgへの溶解という方式によってできた遊離のSiがTiCや $B_4C$ と反応してそれぞれTi-Si、B-Siの各系化合物を生成するならば、有効Si量が減少して浸珪反応が抑制されるであろう。

酸化物の場合、 $Y_2O_3$ は反応性が少なく、微細粒子であって複合化がよくなされた。生成自由エネルギーの点からみると、 $Y_2O_3$ 以外はすべてMgによって還元される可能性がある。すなわち、 $Al_2O_3$ の場合、明らかにSiとともにAlの非複合層への拡散がみられることから、 $Al_2O_3$ の分解が示唆された。ZrO<sub>2</sub>の場合はそのような兆候は確認されていないが、Fig. 4に示したように、粒子径がかなり大きいので、物理的に複合化が容易でなかったものと思われる。それに反してMgOは平均粒径は大きいが薄板状であり、それが結

果的にかなり厚い複合層を形成させたのであろう。

WおよびMoといった高融点金属は、粒子が微細であり、処理温度ではMgはもちろんSiとの反応性が少なく、複合化が容易であり、かなり厚い複合層の形成がみられた。

なお、被複合化材料粒子の結晶形の影響については法則性がみられなかった。

以上、実験結果について考察を試みたが、あくまでも現象的なものであり、不十分であることは免れない。今後系統的なデータの蓄積が必要である。

## 5. むすび

Si供給源のSiCを鉄鋼表面上に堆積させ、それを熔融Mg浴に浸漬してSiCの還元によって生成したSiによって鉄鋼表面に浸珪層を形成させる工程を応用して、他の材料粒子を浸珪層に分散複合させる方法によって各種の窒化物、炭化物、酸化物、高融点金属等の粒子をそれぞれ複合させるよう試みた。その結果、浸珪層の厚さにはそれぞれ間に差異がみられ、18~173 $\mu m$ と変化した。浸珪反応を抑制する原因について現象的な考察を試みた。

最後に、試料作製および測定作業に協力いただいた石丸昭博および清宮賢太郎氏に謝意を表す。

## 文 献

- 1) 犀川 浩, 小野 徹, 峯岸知也, 諸住正太郎: 鉄と鋼, 83 (1997), 442.
- 2) H. Saikawa, M. Matsumoto, T. Minegishi, S. Morozumi: J. Mat. Sci., Letters, 12 (1993), 157.